

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105223

(P2002-105223A)

(43)公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | 特許出願公開番号        |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 5/24             | C F C | C 0 8 J 5/24  | C F C 4 F 0 7 2 |
| // C 0 8 L 63:00         |       | C 0 8 L 63:00 |                 |

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-298886(P2000-298886)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71)出願人 000003090

東邦テナックス株式会社

東京都文京区本郷二丁目38番16号

(72)発明者 遠藤 善博

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー

ヨン株式会社研究所内

(72)発明者 樋川 悦弘

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー

ヨン株式会社研究所内

(74)代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペーパーフリーブリブレッグ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 離型紙のないブリブレッグを提供する。

【解決手段】 未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してペーパーフリーブリブレッグを構成する。前記熱可塑性樹脂フィルムは、ナイロン12フィルム、アイオノマーフィルム、両面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又は両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなるペーパーフリープリアプレグであって、前記熱可塑性樹脂フィルムがポリアミド12フィルム、アイオノマーフィルム、両面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又は両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とするペーパーフリープリアプレグ。

【請求項2】 請求項1のペーパーフリープリアプレグを複数積層して硬化させた成形体の曲げ破壊様式が完全破壊で、層間剪断強度試験の破壊様式が塑性変形であることを特徴とするペーパーフリープリアプレグ。

【請求項3】 未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなるペーパーフリープリアプレグであって、前記ペーパーフリープリアプレグを複数積層して硬化させた成形体の曲げ破壊様式が完全破壊で、層間剪断強度試験の破壊様式が塑性変形であることを特徴とするペーパーフリープリアプレグ。

【請求項4】 熱可塑性樹脂フィルムがポリアミド12フィルム、アイオノマーフィルム、両面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又は両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレートフィルムである請求項3に記載のペーパーフリープリアプレグ。

【請求項5】 強化繊維が炭素繊維、ガラス繊維、又はアラミド繊維である請求項1乃至4のいずれかに記載のペーパーフリープリアプレグ。

【請求項6】 マトリックス樹脂がエポキシ樹脂である請求項1乃至4のいずれかに記載のペーパーフリープリアプレグ。

【請求項7】 請求項1乃至4の何れかに記載のペーパーフリープリアプレグを2以上積層して加熱することの特徴とする硬化マトリックス樹脂間に熱可塑性樹脂フィルムを介装してなる成形体の製造方法。

【請求項8】 2枚の離型紙の少なくとも1枚に未硬化マトリックス樹脂を塗布し、前記離型紙の未硬化マトリックス樹脂塗布面を内側にしてこれら2枚の離型紙の間に強化繊維を挟み込む工程と、前記挟み込んだ強化繊維を離型紙の外方から加熱下に加圧して強化繊維に未硬化マトリックス樹脂を含浸させる工程と、離型紙を未硬化マトリックス樹脂から剥離すると共に前記剥離した一方の未硬化マトリックス樹脂表面に熱可塑性樹脂フィルムを積層する事の特徴とするペーパーフリープリアプレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は離型紙を有さないプ

リアプレグに関し、更に詳述すれば未硬化エポキシ樹脂等をマトリックス樹脂として含浸させた強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなり、使用時に熱可塑性樹脂フィルムを剥離することなく積層して成形体を製造することのできるペーパーフリープリアプレグ、その製造方法、及び前記成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、強化繊維に熱硬化性樹脂を含浸させてシート状に形成したプリアプレグは、繊維強化プラスチック製品の材料として航空機、ゴルフシャフト、釣竿、等の製造に用いられ、更にはコンクリート橋梁、建築物の補強等に用いられている。

【0003】 前記プリアプレグは保管や移送の際にプリアプレグ同士が固着しないように、通常その表面に離型紙が貼着されている。そして、プリアプレグの使用に際しては、前記離型紙はプリアプレグから剥離されて廃棄物とされる。

【0004】 しかしながら、前記離型紙は比較的硬く、しかも剥離後はかなり嵩張り、更には難燃性の材質のものが多いため、プリアプレグの使用に際し発生する廃棄物としての離型紙の処分方法が重要な問題となっている。

【0005】 この問題を解決するものとして、特開平10-298315号公報には、シート状に引き揃えた長繊維或は織物に熱硬化性樹脂を含浸してなるプリアプレグであって、少なくともその片面に高分子フィルムが張られてなるプリアプレグが開示されている。このプリアプレグは、その使用時に、高分子フィルムが剥離されて使用に供される。そして、剥離した高分子フィルムは廃棄される。同公報によれば、前記剥離した高分子フィルムは柔軟であり、離型紙のように嵩張らないので、従来の離型紙の持つ問題は解決されるとしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報で開示されたプリアプレグの場合においても、高分子フィルムの廃棄物が発生する点では従来技術と同様であり、程度の差はあれ、離型紙を用いる従来のプリアプレグの有する問題の根本的な解決にはなっていない。

【0007】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、使用に際し、離型紙等の廃棄物の発生がないプリアプレグ、その製造方法、及び同プリアプレグを用いる成形体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

【0009】〔1〕 未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなるペーパーフリープリアプレグであって、前記熱可塑性樹脂フィルムがポリアミド12フィルム、アイオノマーフィルム、両面をコロナ

放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又は両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とするペーパーフリープリプレグ。

【0010】〔2〕〔1〕のペーパーフリープリプレグを複数積層して硬化させた成形体の曲げ破壊様式が完全破壊で、層間剪断強度試験の破壊様式が塑性変形であることを特徴とするペーパーフリープリプレグ。

【0011】〔3〕未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなるペーパーフリープリプレグであって、前記ペーパーフリープリプレグを複数積層して硬化させた成形体の曲げ破壊様式が完全破壊で、層間剪断強度試験の破壊様式が塑性変形であることを特徴とするペーパーフリープリプレグ。

【0012】〔4〕熱可塑性樹脂フィルムがポリアミド12フィルム、アイオノマーフィルム、両面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、又は両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレートフィルムである〔3〕に記載のペーパーフリープリプレグ。

【0013】〔5〕強化繊維が炭素繊維、ガラス繊維、又はアラミド繊維である〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載のペーパーフリープリプレグ。

【0014】〔6〕マトリックス樹脂がエポキシ樹脂である〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載のペーパーフリープリプレグ。

【0015】〔7〕〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載のペーパーフリープリプレグを2以上積層して加熱することを特徴とする硬化マトリックス樹脂間に熱可塑性樹脂フィルムを介装してなる成形体の製造方法。

【0016】〔8〕2枚の離型紙の少なくとも1枚に未硬化マトリックス樹脂を塗布し、前記離型紙の未硬化マトリックス樹脂塗布面を内側にしてこれら2枚の離型紙の間に強化繊維を挟み込む工程と、前記挟み込んだ強化繊維を離型紙の外方から加熱下に加圧して強化繊維に未硬化マトリックス樹脂を含浸させる工程と、離型紙を未硬化マトリックス樹脂から剥離すると共に前記剥離した一方の未硬化マトリックス樹脂表面に熱可塑性樹脂フィルムを積層する事を特徴とするペーパーフリープリプレグの製造方法。

【0017】

【作用】本発明のプリプレグは、未硬化マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させてなる強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してある。前記熱可塑性樹脂フィルムは、本発明プリプレグを保管したり移送したりしている間はプリプレグ同士の固着を防止する離型紙の作用を奏する。

【0018】また、本発明のプリプレグを使用する際には、熱可塑性樹脂フィルムを剥離することなく使用す

る。例えば、複数の本発明プリプレグを積層後、加熱硬化させて成形体を製造する場合、熱可塑性樹脂フィルムはマトリックス樹脂層と接着性が良いので、強固にマトリックス樹脂層に融着し、若しくは接着し、成形体の構成自体になる。このため、従来のプリプレグのように、その使用に際し離型紙や高分子フィルム等の廃棄物の発生がない。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は本発明プリプレグの一例を示す概略図である。図1中、100はプリプレグで、強化繊維マトリックス層2の片面に熱可塑性樹脂フィルム4を貼着してなる。

【0020】前記強化繊維マトリックス層2は強化繊維6に未硬化マトリックス樹脂8を含浸させてなる。

【0021】前記強化繊維マトリックス層2を構成する強化繊維6としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、金属繊維等の通常のプリプレグに用いる強化繊維が使用できる。また、これら強化繊維の形態は、一方向に引き揃えたもの又は多方向に引き揃えたもの、織物、編物、マット等の任意の加工品が利用できる。

【0022】強化繊維6に含浸させる未硬化マトリックス樹脂としては、通常のプリプレグ製造に用いる熱硬化性樹脂が利用できる。具体的にはエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が例示できるが、前記熱可塑性樹脂フィルムとの親和性の観点から、特にエポキシ樹脂が好ましい。

【0023】強化繊維6に含浸させる未硬化マトリックス樹脂の割合は、強化繊維マトリックス層2に対して10-50質量%が好ましく、特に15-30質量%が好ましい。

【0024】前記強化繊維マトリックス層2の片面に貼着する熱可塑性樹脂フィルム4としては、以下に述べる性質を具備するものが好ましい。(1)ガラス転移温度(Tg)が80℃以下で、実使用温度(5-35℃)で振動損失係数が大きいこと、(2)吸水率が1質量%以下であること、(3)プリプレグの硬化温度(90-180℃)において熱収縮が少ないこと、(4)厚さは10-100μmが好ましい。

【0025】上記性質を具備する熱可塑性樹脂フィルム4としては、具体的にはナイロン12、アイオノマー、両面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレート(PET)、両面をコロナ放電処理したポリブチレンテレフタレート(PBT)等が例示できる。

【0026】熱可塑性樹脂フィルムのコロナ放電処理条件は、フィルムの幅、厚さ、及び処理速度によって異なるが、一般に単位時間、単位面積あたりの電力値で表すことができる。放電量として、30-50W/m<sup>2</sup>・minの範囲が好ましい。

【0027】熱可塑性樹脂フィルムの表面をコロナ放電

処理することによってフィルム表面に、極性基（例えば、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $=CO$ 基等）を形成させ、熱可塑性樹脂フィルムのエポキシ樹脂に対する化学的親和力を高めることができ、これにより熱可塑性樹脂フィルムとエポキシ樹脂との接着性を高めることができる。

【0028】次に、本発明プリプレグの好ましい製造方法の一例につき、説明する。

【0029】先ず、2個の離型紙ロールからそれぞれ離型紙を連続的に繰出し、その片面にそれぞれ未硬化マトリックス樹脂をコーターを用いて塗布する。次いで、前記マトリックス樹脂を塗布した離型紙のマトリックス樹脂塗布面を互いに対向させた状態で、2枚の離型紙の間に強化繊維ロールから繰出した強化繊維を連続的に送り込む。

【0030】次いで、上記強化繊維を介装した2枚の離型紙をホットローラーに送り、加熱下に押圧する事により、マトリックス樹脂を強化繊維に含浸させる。その後、上面の離型紙をマトリックス樹脂表面から剥離して上面回収ローラーに巻取り、回収する。

【0031】その後、下面の離型紙をマトリックス樹脂表面から剥離して下面回収ローラーに巻取ると共に、熱可塑性樹脂フィルムを熱可塑性樹脂フィルムロールから繰出し、前記下面の離型紙を剥離したマトリックス樹脂表面に熱圧着する。またマトリックス樹脂の上面には保護用フィルムロールから供給する保護用フィルムを常温下で圧着する。その後適当な寸法に裁断することにより、本発明プリプレグを得る。なお、保護用フィルムはプリプレグの製造後、任意の時に剥離できる。また、プリプレグを使用する直前に剥離しても良い。

【0032】上記例においては、2枚の離型紙の両方に未硬化マトリックス樹脂を塗布したが、これに限られず、一方の離型紙だけに未硬化マトリックス樹脂を塗布するようにしても良い。

【0033】次に、前記プリプレグを用いて成形体を製造する場合につき説明する。

【0034】図2は、本発明プリプレグを複数枚（本図においては3枚）積層して成形体を製造した状態を示す。即ち、強化繊維マトリックス層2aと熱可塑性樹脂フィルム4aとからなる第1の本発明プリプレグ300aを用意し、その上に順次、強化繊維マトリックス層2bと熱可塑性樹脂フィルム4bとからなる第2の本発明プリプレグ300b、強化繊維マトリックス層2cと熱可塑性樹脂フィルム4cとからなる第3の本発明プリプレグ300cを積層する。

【0035】最後に、熱可塑性樹脂フィルムを貼着していないプリプレグ400を積層する。この積層体を加熱することにより、本発明プリプレグ成形体を得ることができる。

【0036】加熱は90-180℃が好ましい。この温

度に加熱することにより、熱可塑性樹脂フィルムがナイロン12のような比較的低融点のフィルムの場合は強化繊維マトリックス層と融着して強固に接合するものである。また、熱可塑性樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのような比較的高融点のフィルムの場合は、表面がコロナ放電処理をしてあるため、強化繊維マトリックス層と強固に接合するものである。

【0037】なお、加熱に際しては、減圧にして脱気をしながら押圧する事が好ましい。このようにすることにより、内部に気泡を包含する欠陥成形体の発生を防止できる。

【0038】減圧度は(-0.087)～(-0.101)MPaが好ましい。

【0039】なお、本例においては、最後に積層するプリプレグとして熱可塑性樹脂フィルムを貼着していないプリプレグ400を用いたが、得られる成形体の表面に熱可塑性樹脂フィルムが露出している場合も良い用途の場合は、熱可塑性樹脂フィルムを貼着していないプリプレグ400を積層しなくても良い。

【0040】また、構造物の補強等に本発明プリプレグを用いる場合は、補強部分に本発明プリプレグを順次積層後、加熱することにより補強できる。

【0041】上記のようにして製造した成形体は、曲げ破壊様式が完全破壊で、層間剪断強度試験の破壊様式が塑性変形である。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

（実施例1-5、比較例1-4）ARALDITE（商品名 EPN1138 フェノールノボラック型エポキシ樹脂 旭化成エポキシ（株）製）70重量部、ARALDITE（商品名 AER6002 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 旭化成エポキシ（株）製）30重量部と、ジシアングリアミド3重量部と、及び3（3、4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチル尿素5重量部とをロールミル装置を用いて均一に混合して、一液硬化型エポキシ樹脂組成物を得た。

【0043】この一液硬化型エポキシ樹脂組成物を使用して、表1に示すプリプレグの樹脂含有量となるように、フィルムコーター装置にて離型紙片面に所定量の樹脂をコーティングして含浸用のレジンフィルムを作製した。

【0044】連続炭素繊維束BESFIGHT（商品名 UT500-12K 東邦レーヨン（株）製、フィラメント数12000本、引張強度4810MPa、引張弾性率240GPa）78本を一方方向に互いに平行に並べてシート状連続炭素繊維集合体とした。

【0045】その後、互いに樹脂塗布面を対向させた2枚の前記レジンフィルムにより、上下から該シート状連

表 2

| 比較例                  |                     | 1      | 2      | 3      | 4      |
|----------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| 強化繊維                 | 強化繊維／樹脂             | CF/EPキ | CF/EPキ | CF/EPキ | CF/EPキ |
| マトリックス層              | CF重さ $\text{g/m}^2$ | 125    | 125    | 125    | 125    |
|                      | 樹脂含有量質量%            | 26     | 26     | 26     | 26     |
| TPフィルム**             | 種類                  | —      | PET    | PBT    | ナイロン6  |
|                      | 厚さ $\mu\text{m}$    | —      | 50     | 50     | 15     |
|                      | 表面処理                | —      | なし     | なし     | 両面コート  |
| プリプレグ<br>のフィルム<br>配置 | 配置                  | —      | 片面     | 片面     | 片面     |
|                      | 上面                  | (PE)*  | (PE)*  | (PE)*  | (PE)*  |
|                      | 下面                  | (離型紙)* | PET    | PBT    | ナイロン6  |

\* 使用時に剥離除去

\*\* 熱可塑性樹脂フィルム

【0053】上記実施例1-5、比較例1-4で製造したプリプレグを150mm×150mmの大きさに裁断した後、保護用のポリエチレン(PE)フィルムのみを剥がし、熱可塑性樹脂フィルムがプリプレグ層間に交互に配置されるように、繊維方向が0°方向となるように表3、4に示される枚数(ply)積層した。最後に比較例1を除き、熱可塑性樹脂フィルムを貼着していない一方のプリプレグを該積層体の熱可塑性樹脂フィルムのある側の表層に1ply積層し、積層体を得た。

【0054】オートクレーブ装置を用いて、130℃×0.29MPa×90min、真空度0.10MPaの硬化条件で上記成形体(積層板)を制作した。得られた実施例の積層板は外観が良好であり、また、超音波探傷機による非破壊検査をしたところ内部欠陥のないものであった。

【0055】この積層板をダイヤモンドカッターを用いて、長さ方向が0°方向となるように3点曲げ試験片

(幅15mm、長さ100mm、厚さ2mm)、シャルピー衝撃試験片(幅10mm、長さ80mm、厚さ2mm)及び層間剪断強度(ILSS)試験片(幅10mm、長さ14mm、厚さ2mm)を各々5本ずつ切り出した。

【0056】3点曲げ試験、シャルピー衝撃試験及びILSS試験は、各々JIS K 7074、JIS K 7078に準拠して実施した。得られた積層板の特性を表1に示す。またJIS K 7075に準拠した硫酸分解により繊維体積含有率を求め、繊維体積含有率を55%に換算した時の曲げ強度、曲げ弾性率を表3、4に示した。実施例においてはどれも破壊様相は引っ張り側と圧縮側がほぼ同時に破壊し二分した完全破壊であった。

【0057】

【表3】

表 3

| 実施品        |  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------|--|------|------|------|------|------|
| 成形体の<br>構成 | 7'リ7'レ'ply+強化繊維マトリックス層ply                | 14+1 | 11+1 | 11+1 | 10+2 | 17+1 |
| 成形条件       | 硬化温度 ℃                                   | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  |
| 積層板の<br>物性 | 曲げ強度 <sup>1)</sup> MPa                   | 1690 | 1690 | 1680 | 1690 | 1750 |
|            | 曲げ弾性率 <sup>1)</sup> GPa                  | 115  | 116  | 116  | 115  | 112  |
|            | 破壊様式 <sup>2)</sup>                       | 完    | 完    | 完    | 完    | 完    |
|            | ILSS MPa                                 | 76   | 73   | 72   | 73   | 55   |
|            | 破壊様式 <sup>2)</sup>                       | 塑    | 塑    | 塑    | 塑    | 塑    |
|            | シャルピー衝撃値 <sup>3)</sup> KJ/m <sup>2</sup> | 258  | 216  | 212  | 236  | 187  |
|            | 繊維体積含有率 %                                | 51   | 45   | 43   | 43   | 29   |

1) 曲げ強度、弾性率は繊維体積含有率 (V f) = 55% 換算値

2) 破壊様式: 完=完全破壊 圧=圧縮破壊 圧剪=圧縮剪断破壊

塑=塑性変形 多剪=多層剪断破壊 単剪=単純剪断破壊

3) シャルピー衝撃値はフラットワイズ、ノッチ無し

【0058】

【表4】

表 4

| 比較品        |  | 1    | 2    | 3    | 4    |
|------------|--|------|------|------|------|
| 成形体の<br>構成 | プリプレグ+強化繊維マトリックス層ply                     | 18   | 11+1 | 11+1 | 16+1 |
| 成形条件       | 硬化温度 ℃                                   | 130  | 130  | 130  | 130  |
| 積層板の<br>物性 | 曲げ強度 <sup>1)</sup> MPa                   | 1700 | 1030 | 1010 | 1550 |
|            | 曲げ弾性率 <sup>1)</sup> GPa                  | 116  | 112  | 113  | 114  |
|            | 曲げ破壊様式 <sup>2)</sup>                     | 完    | 多剪   | 多剪   | 圧剪   |
|            | ILSS MPa                                 | 86   | 45   | 42   | 61   |
|            | ISLL破壊様式 <sup>2)</sup>                   | 単剪   | 多剪   | 多剪   | 多剪   |
|            | シャルピー衝撃値 <sup>3)</sup> KJ/m <sup>2</sup> | 191  | 186  | 175  | 242  |
|            | 繊維体積含有率 %                                | 65   | 46   | 42   | 57   |
| 備考         |  |      |      |      | 4)   |

1) 曲げ強度、弾性率は繊維体積含有率 (V<sub>f</sub>) = 55% 換算値

2) 破壊様式: 完=完全破壊 圧=圧縮破壊 圧剪=圧縮剪断破壊

塑=塑性変形 多剪=多層剪断破壊 単剪=単純剪断破壊

3) シャルピー衝撃値はフラットワイズ、ノッチ無し

4) プリプレグ表面に皺が多発

【0059】(実施例6-7、比較例5-6) ARALDITE (商品名 MY9634 (テトラグリシジルビス (P-アミノフェニル) メタン 旭化成エポキシ (株) 製) 76重量部、TACTIX (商品名 785 多官能フェノールノボラック型エポキシ樹脂 旭化成エポキシ (株) 製) 12重量部、エピコート1001 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂油化シェルエポキシ (株) 製) 12重量部、4-4ジアミノジフェニルスルホン28重量部、ジアンジアミド1重量部、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素0.8重量部、三フッ化ホウ素モノエチルアミン0.2重量部をロールミル装置を用いて均一に混合して一液硬

化型エポキシ樹脂組成物を得た。

【0060】この一液硬化型エポキシ樹脂組成物を使用して、表5に示すプリプレグの樹脂含有量となるようにフィルムコーター装置を用いて離型紙片面に所定量の樹脂をコーティングして含浸用のレジフィルムを作製した。

【0061】以下、実施例1と同様にして本発明プリプレグ (実施品6、7)、及び比較品5、6を製造した。詳細を表5に示す。

【0062】

【表5】

表 5

|                      |                     | 実施例 6   | 実施例 7   | 比較例 5   | 比較例 6   |
|----------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| 強化繊維                 | 強化繊維／樹脂             | CF/エポキシ | CF/エポキシ | CF/エポキシ | CF/エポキシ |
| マトリックス層              | CF重さ $\text{g/m}^2$ | 125     | 125     | 125     | 125     |
|                      | 樹脂含有量質量%            | 26      | 26      | 26      | 26      |
| TPフィルム**             | 種類                  | ナイロン12  | PET     | —       | PET     |
|                      | 厚さ $\mu\text{m}$    | 30      | 50      | —       | 50      |
|                      | 表面処理                | なし      | 両面コト    | —       | なし      |
| プリプレグ<br>のフィルム<br>配置 | 配置                  | 片面      | 片面      | —       | 片面      |
|                      | 上面                  | (PE)*   | (PE)*   | (PE)*   | (PE)*   |
|                      | 下面                  | ナイロン12  | PET     | (離型紙)*  | PET     |

\* 使用時に剥離除去

\*\* 熱可塑性樹脂フィルム

【0063】実施例6、7及び比較例5、6で製造したプリプレグを用いて、実施例1と同様にして成形体を製造した（実施品6、7、比較品5、6）。これら、実施品及び比較品を用いて、実施例1と同様の方法でこれら

の積層体の物性値を測定した。その結果を表6に示す。

【0064】

【表6】

表 6

|        |  | 実施品 6 | 実施品 7 | 比較品 5 | 比較品 6 |
|--------|--|-------|-------|-------|-------|
| 成形体の構成 | プリプレグ ply+強化繊維マトリックス層 ply              | 14+1  | 11+1  | 18    | 11+1  |
| 成形条件   | 硬化温度 $^{\circ}\text{C}$                | 180   | 180   | 180   | 180   |
| 積層板の物性 | 曲げ強度 <sup>1)</sup> MPa                 | 1970  | 1960  | 1980  | 1220  |
|        | 曲げ弾性率 <sup>1)</sup> GPa                | 116   | 117   | 118   | 114   |
|        | 曲げ破壊様式 <sup>2)</sup>                   | 完     | 完     | 完     | 多剪    |
|        | ILSS MPa                               | 112   | 110   | 118   | 76    |
|        | ILSS破壊様式 <sup>2)</sup>                 | 塑     | 塑     | 単剪    | 多剪    |
|        | シャルピー衝撃値 <sup>3)</sup> $\text{KJ/m}^2$ | 263   | 245   | 205   | 192   |
|        | 繊維体積含有率 %                              | 51    | 45    | 65    | 46    |

1) 曲げ強度、弾性率は繊維体積含有率 (Vf) = 55%換算値

2) 破壊様式： 完=完全破壊 圧=圧縮破壊 圧剪=圧縮剪断破壊

塑=塑性変形 多剪=多剪断破壊 単剪=単純剪断破壊

3) シャルピー衝撃値はフラットワイズ、ノッチ無し

【0065】

【発明の効果】本発明のペーパーフリープリプレグは、



強化繊維マトリックス層の片面に熱可塑性樹脂フィルムを貼着してなり、その使用に際しては、熱可塑性樹脂フィルムを剥離除去することなくそのまま積層して硬化させるものである。従って、従来の離型紙を貼着したプリプレグのように作業現場で、離型紙を剥離除去する手間が不要である。更に、従来のプリプレグのように剥離した離型紙の処理に煩わされることもない。

【図面の簡単な説明】

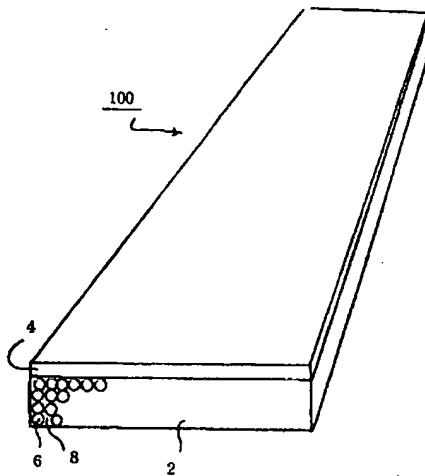
【図1】本発明ペーパーフリープリプレグの一例を示す概略斜視図である。

【図2】本発明ペーパーフリープリプレグ積層体の一例を示す概略側面図である。

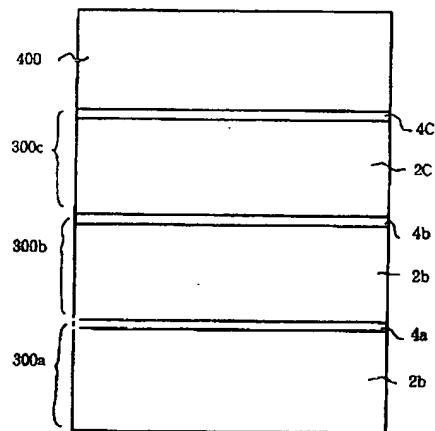
【符号の説明】

- 2 強化繊維マトリックス層
- 4 熱可塑性樹脂フィルム
- 6 強化繊維
- 8 未硬化マトリックス樹脂
- 2a、2b、2c 強化繊維マトリックス層
- 4a、4b、4c 熱可塑性樹脂フィルム
- 100 プリプレグ
- 300a 第1のプリプレグ
- 300b 第2のプリプレグ
- 300c 第3のプリプレグ
- 400 プリプレグ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 河上 敦  
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー  
ヨン株式会社研究所内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AB10 AB22 AD27 AG03  
AG20 AH43 AK05 AL02 AL05  
AL17